

ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION

Publication number: JP7062217
Publication date: 1995-03-07
Inventor: YAMAMOTO HIROTSUGU; HAYAKAWA KIYOKO; DOI TAKAO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: **C08K5/05; C08L71/02; C08K5/00; C08L71/00;** (IPC1-7): C08L71/02; C08K5/05
- European:
Application number: JP19930235672 19930827
Priority number(s): JP19930235672 19930827

Report a data error here

Abstract of JP7062217

PURPOSE:To obtain the subject composition, containing a specific silicon- containing polymer, a compound such as an alcohol and a curing catalyst, excellent in storage stability, elongation of a cured product and tear strength and useful as sealing materials, adhesives, etc. **CONSTITUTION:**This composition contains (A) an organic polymer, containing a polyoxyalkylene, having ≥ 5000 number-average molecular weight and < 2.0 ratio (Mw/Mn) as a main chain and containing ≥ 0.3 silicon-containing group expressed by the formula $\text{SiXaR}<1>3\text{-a}$ [$\text{R}<1>$ is a 1-20C (substituted) monovalent hydrocarbon group; X is a hydrolyzable group; (a) is 1-3] based on one molecule on the average of the whole molecule, (B) an alkyl alcohol or a keto-enol tautomeric compound and (C) a curing catalyst. Furthermore, the polyoxyalkylene which is a main chain of the component (A) is preferably a polymer obtained by polymerizing a 2-4C alkylene oxide with an initiator such as a hydroxyl group-containing compound in the presence of a composite metallic cyanide complex such as zinc hexacyanocobaltate as a catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62217

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q C			
C 0 8 K 5/05				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-235672	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月27日	(72) 発明者	山本 博嗣 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	早川 聖子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	土居 孝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

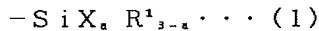
【目的】 貯蔵安定性に優れる硬化性組成物を得る。

【構成】 数平均分子量19000、 $M_w/M_n = 1.5$ のポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を変性して、1分子当り平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体を得た。これに、メタノールおよびスズ系硬化触媒その他添加剤を添加して混合し組成物を得た。

【効果】 優れた伸び及び引裂強度を発現する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)主鎖が数平均分子量が5000以上でかつ M_w/M_n が2.0未満であるポリオキシアルキレン重合体(D)で、全分子平均で一分子当り0.3個以上の下記一般式(1)で示されるケイ素含有基を有する有機重合体、



(式中 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基。Xは加水分解性基。aは1、2または3。)(B)アルキルアルコール、ケト-エノール互変異性化合物よりなる群から選ばれる1種または2種以上の混合物、および、(C)硬化触媒を有効成分として含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】ポリオキシアルキレン重合体(D)が複合金属シアン化物錯体(E)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる重合体である、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】複合金属シアン化物錯体(E)が、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体である、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項4】アルキレンオキシドが、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、請求項2の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する貯蔵安定性、硬化体の伸びおよび引き裂き強度の優れた室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば変成シリコン系樹脂として知られるような、末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の化合物の硬化反応を利用して、シーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

【0003】

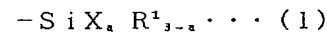
【発明が解決しようとする課題】そのような末端加水分解性ケイ素基を有する公知の重合体は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報、特公昭61-18582号公報等に提案されており、その重合体に対して活性水素化合物を添加した組成物は、特公平4-49593に記載されているように貯蔵安定性を改良することが知られている。

【0004】しかし、比較的低分子量のポリエーテル化合物を多官能性ハロゲン化合物でつなぎあわせて高分子量化した後加水分解性ケイ素基を導入したこれらの重合体に、活性水素化合物を使用すると、組成物の硬化時に硬化性が低下し、得られた硬化体の伸びや引き裂き強度が大幅に低下するという欠点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、複合金属シアン化物錯体を用いて製造した場合に得られるような分子量分布の狭いポリオキシアルキレン重合体を用いた場合に、活性水素化合物を添加した際のこれらの欠点が解消されることを見出し本発明に至った。

【0006】すなわち(A)主鎖が数平均分子量が5000以上でかつ M_w/M_n が2.0未満であるポリオキシアルキレン重合体(D)で、全分子平均で一分子当り0.3個以上の下記一般式(1)で示されるケイ素含有基を有する有機重合体、



(式中 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基。Xは加水分解性基。aは1、2または3。)(B)アルキルアルコール、ケト-エノール互変異性化合物よりなる群から選ばれる1種または2種以上の混合物、および、(C)硬化触媒を有効成分として含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0007】本発明において有機重合体(A)の主鎖として使用されるポリオキシアルキレン重合体(D)は、数平均分子量が5000以上でかつ M_w/M_n が2.0未満のものである。ポリオキシアルキレン重合体(D)としては、複合金属シアン化物錯体(E)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる重合体が好ましく、特に複合金属シアン化物錯体(E)の存在下少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0008】複合金属シアン化物錯体(E)を使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_w/M_n が狭く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体(E)を得ることが可能である。

【0009】複合金属シアン化物錯体(E)としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはグライム、ジグライム等グライム類が好ましく、錯体の製造時の取扱から中でもグライムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報に記載されているt-ブタノールが好ましい。

【0010】ポリオキシアルキレン重合体(E)の官能基数は2以上が好ましく、特に2~4が好ましい。具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物およびまたはこれらの共重合体があげられる。

【0011】特に好ましいポリオキシアルキレン重合体はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオール

10

20

30

40

50

である。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

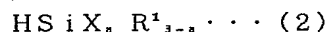
【0012】一般式(1)中の R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロベニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0013】一般式(1)中のXは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ヒドリド基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロベニルオキシ基等が例示できる。

【0014】一般式(1)中のaは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0015】次に有機重合体(A)の製造方法について説明する。本発明における有機重合体(A)は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にケイ素含有基を導入して製造されるものが好ましい。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備えている。

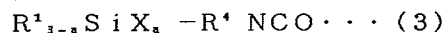
【0016】(イ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと下記一般式(2)で表されるヒドロシル化合物を反応させる方法。



(式中 R^1 、X、aは前記に同じ。)

ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などがあげられる。

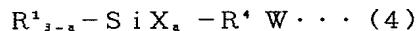
【0017】(ロ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に下記一般式(3)で表される化合物を反応させる方法。



(式中 R^1 、X、aは前記に同じ。 R^1 は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0018】(ハ)官能基を有するポリオキシアルキレン

ン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に下記一般式(4)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式中 R^1 、 R^1 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0019】(ニ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(4)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0020】ケイ素含有基数は全分子平均で一分子当たり0.3個以上である。

【0021】本発明に使用される有機重合体(A)としては、数平均分子量5000~30000の有機重合体を使用できる。有機重合体(A)の数平均分子量が5000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が30000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000~30000が好ましい。

【0022】本発明に使用されるアルキルアルコールとしては、アルキルの炭素数が1~10のアルコールが好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、セソソルブなどがあげられる。

【0023】本発明に使用されるケト-エノール互変異性化合物としては、分子内にメチレン基およびその両隣にカルボニル基を有する化合物であればよく、具体的には、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等があげられる。

【0024】(B)成分は貯蔵安定性を改善するのみではなく、溶剤としても働き、組成物の粘度を低下させ作業性を向上させる働きもする。(B)成分の使用量は、有機重合体(A)100重量部に対し0.1~20重量部が好ましく、0.1重量部未満ではその効果が発揮されにくい。(B)成分の添加は、本発明の主旨から硬化触媒(C)が添加される以前か少なくとも同時に添加されることが好ましい。

【0025】本発明では有機重合体を硬化させるために硬化触媒(C)が必須である。硬化触媒(C)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応は有意な反応速度を得られない。

【0026】硬化触媒(C)としては、加水分解性ケイ素基の加水分解および縮合反応の触媒として公知の化合

物が使用できる。すなわち、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート等のごときカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のごときアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。硬化触媒の使用量としては、有機重合体(A)100重量部に対し、0.001~10重量部の範囲で使用するのがよく、特に0.01~5重量部使用するのが好ましい。

【0027】本発明の組成物は充填剤、補強剤、タレ止め剤、密着剤などを含有してもよい。充填剤としては、タルク、クレイ、シリカ等が、補強剤としてはカーボンブラック、微粉末シリカ等；顔料としては酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；タレ止め剤としては有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等；密着剤としてはアミノシラン、エポキシシラン等があげられる。

【0028】また、本発明において任意に可塑剤が使用できる。可塑剤としては、公知の可塑剤が使用でき、具体的にはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0029】本発明の組成物は、さらに公知の種々の添加剤等を含むことができる。添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0030】本発明の室温硬化性組成物は、密封下で長期間安定に保存でき、室温で湿分存在下で硬化し、特に弾性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0031】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。最初に実施例で使用する有機重合体(A)の製造例(参考例1~2)と比較例に用いる有機重合体の製造例(参考例3)を示す。なお、参考例中の粘度は、BH型粘度計、6号ロータにて測定した25℃における値である。

【0032】[参考例1] 特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量19000、 $M_w/M_n = 1.51$ のポリオキシプロピレングリコールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化

白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当り平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する、粘度23000cpsの有機重合体(P1)を得た。

【0033】[参考例2] 特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量15000、 $M_w/M_n = 1.84$ のポリオキシプロピレントリオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当り平均1.4個の加水分解性ケイ素基を有する、粘度7800cpsの有機重合体(P2)を得た。

【0034】[参考例3] 特公昭61-49332号公報記載の方法に基づき数平均分子量4000のポリオキシプロピレングリコールをブロモクロロメタンと反応させ、さらに末端水酸基をアリルクロリドと反応させて、末端アリルエーテル基とした後、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、粘度25000cpsの有機重合体(P3)を得た。この有機重合体のポリオキシプロピレングリコール換算の数平均分子量は11000、 $M_w/M_n = 2.42$ であった。

【0035】[実施例および比較例] 参考例1~3に示した有機重合体(P1~P3)を用いてその100重量部に対しメタノールあるいはアセチルアセトン5重量部、炭酸カルシウム130重量部、酸化チタン20重量部、ジオクチルフタレート20重量部、水添ヒマシ油5重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部を湿分の入らない条件下で混練後、ジブチルスズジラウレート1重量部を添加してよく混合し組成物を得た(実施例および比較例3)。また、上記組成よりメタノールおよびアセチルアセトンを除いて、同様に混練し組成物を得た(比較例1~2、4)。

【0036】これらについてBS型粘度計(7号ロータ)にて(a)配合直後および(b)50℃で7日間貯蔵した後の粘度を測定し、その比((b)/(a)、貯蔵安定性のめやす)を測定した。また、これらを常温下に放置し、1日後、2日後の硬化状態を観察した。なお、硬化状態の評価は次のように行った。

◎：完全に硬化し、べたつきがない。

○：ほぼ完全に硬化し、べたつきが小さい。

●：表面はほぼ完全に硬化し、べたつきは小さいが、内部は未硬化。

△：硬化が進んでいるが、べたつきが大きい。

【0037】次に、JIS A5758に準じてH型試験体を作製し引張物性[50%モジュラス M_{50} 。(単位： kg/cm^2)、破断時強度 T 。(単位： kg/cm^2)、破断時伸び E 。(単位：%)]を測定した。また厚み2mmのシート状に延ばして50℃、60%湿度で

10

20

30

40

50

7日間養生した後、JIS A型の引き裂き試験用ダンベルで打ち抜き、引き裂き強度 T_r （単位： kg/cm ）

*【0038】

【表1】

を測定した。これらの結果を表1に示す。

*

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
有機重合体 P1 P2 P3	100	100	50	100	100	100	100
メタノール アセチルアセトン	5	5	5			5	
貯蔵安定性 (a) ($\times 10^3$ cps)	269	260	263	275	264	265	273
(b) ($\times 10^3$ cps)	269	262	263	302	306	273	305
(a)/(b)	1.00	1.01	1.00	1.10	1.16	.03	1.12
硬化状態 1日後 2日後	○ ◎	○ ◎	○ ◎	○ ◎	◎ ◎	△ ●	○ ◎
M_{50}	1.1	1.4	1.3	1.2	1.5	1.2	1.3
T_r	9.3	8.9	9.1	9.8	9.2	6.4	9.2
E_1	800	660	720	810	680	520	750
T_r (kg/cm^2)	10.8	9.5	11.1	11.0	9.8	7.0	10.3

【0039】実施例1～2と比較例1～2より、本発明の狭分子量分布のポリオキシアルキレン重合体をベースとした組成物は、硬化性や物性を殆ど損なうことなく貯蔵安定性を改良し得ることがわかる。一方、比較例3～4に示すとおり、 $M_w/M_n > 2$ のポリオキシアルキレン重合体をベースとして用いた組成物では活性水素化合物は貯蔵安定向上には有効ではあるが、伸び、引き裂き

強度等の物性の低下をまねくことがわかる。

【0040】

【発明の効果】複合金属シアン化物錯体を用いて製造した、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体とアルキルアルコールの組合せは、従来知られているものに比較して、貯蔵安定性に優れ、硬化物は優れた伸びおよび引き裂き強度を発現するという効果を有する。